

#3

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

SATO, KENICHIRO, et al.

Appln. No.: 09/275,941

Group Art Unit: 1613

Filed: March 25, 1999

Examiner:

For: NOVEL (METH)ACRYLIC ACID ESTER COMPOUND



SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

RECEIVED

AUG 11 1999

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan Hei. 10-79454

Date: August 9, 1999

RECEIVED

AUG 10 1999

TECH CENTER 1600/2900

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1998年 3月26日

出 願 番 号
Application Number: 平成10年特許願第079454号

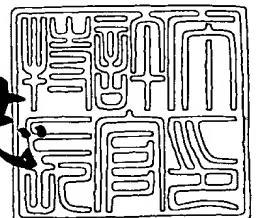
出 願 人
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社

RECEIVED
AUG 10 1999
TECH CENTER 1600/2900

1999年 6月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3036896

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-28391

【提出日】 平成10年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 20/68

【発明の名称】 新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 佐藤 健一郎

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 青合 利明

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100073874

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 萩野 平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100081075

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 佐々木 清隆

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100066429

【弁理士】

【氏名又は名称】 深沢 敏男

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008763

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000108

【プルーフの要否】 要

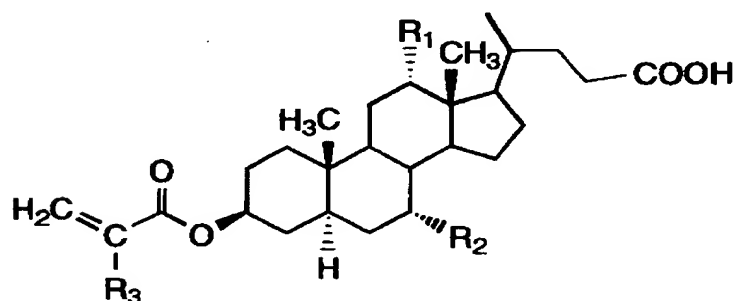
【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（I）で示される（メタ）アクリル酸エステル化合物。

【化 1】



式（I）中、 R_1 、 R_2 は各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物に関し、詳しくは IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造や、印刷版の作成、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用される感光性組成物に好適に用いられるアルカリ可溶性樹脂のモノマー材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

感光性組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、種々のものが検討されている。

例えば、回路基板形成用の ArF エキシマレーザー露光用のポジ型フォトレジスト組成物に用いられる樹脂においては、脂環式基を有するポリマーの利用が精力的に検討されている。具体的には、特開平 4-39665 号、同 5-8051

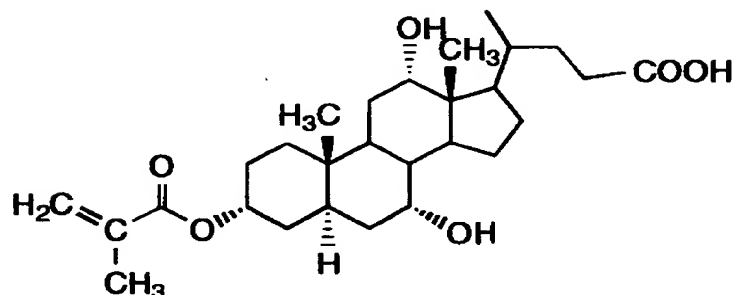
5号、同5-265212号、同5-297591号、同5-346668号、同6-289615号、同6-324494号、同7-49568号、同7-185046号、同7-191463号、同7-199467号、同7-234511号、同7-252324号、同8-259626号等の明細書に記載されているポリマーが挙げられる。これらのポリマー中には、種々の脂環式基を有する繰り返し単位が記載されている。

【0003】

また、Makromol. Chem., vol. 193 p. 779 (1992) には、脂環式基を有する下記構造のメタクリル酸エステル化合物が記載されている。

【0004】

【化2】



【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記メタクリル酸エステル化合物を重合させた際には、重合反応を十分に制御できず、得られる樹脂の分子量コントロールが十分にできず、分子量の大きい樹脂が混在してしまう。

本発明の目的は、新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物を提供することである。

また、本発明の別の目的は、得られる樹脂の分子量コントロールができ、感光性組成物に使用される樹脂の材料として有用な新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

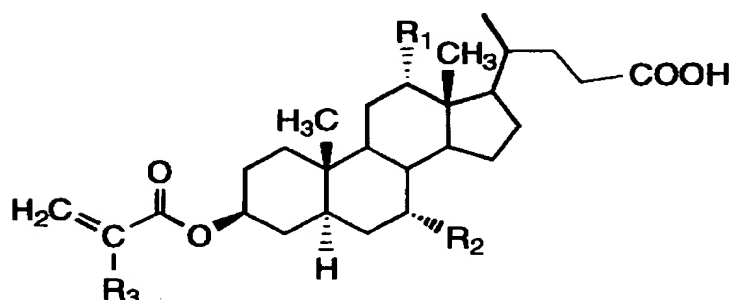
本発明者等は、鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の構成で見事に達成されることを見出し、本発明に到達した。

即ち、本発明は、下記構成である。

下記一般式（I）で示される（メタ）アクリル酸エステル化合物。

【0007】

【化3】



【0008】

式（I）中、 R_1 、 R_2 は各々独立に、水素原子又は水酸基を表す。 R_3 は水素原子又はメチル基を表す。

【0009】

本発明における上記一般式（I）で示される（メタ）アクリル酸エステル化合物は、上記文献 *Makromol. Chem.*, vol. 193 p. 779 (1992) に記載のものとは構造的に異なる。即ち、多環構造とエステル部の結合の方向が異なる。この構造の違いにより、これら化合物の重合反応の制御の可否を左右すると考えられる。

本発明における上記一般式（I）で示される（メタ）アクリル酸エステル化合物は、前述の如く、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造に用いられる感光性レジスト組成物中の樹脂のモノマー成分、感光性印刷版中に用いられる樹脂のモノマー成分、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用される感光性組成物に好適に用いられる樹脂のモノマー成分として

有用である。特に、ArFエキシマレーザー露光用フォトレジスト組成物に用いられる樹脂のモノマー成分として好適に用いられる。

【0010】

このように、感光性組成物中の樹脂を合成する場合、そのモノマーの重合反応を制御できないと、得られる樹脂の分子量分布が大きくなり、それを感光性組成物に用いると、現像の際に高分子量の樹脂が残さとして画像上に残ってしまう問題が生じる。

本発明の上記一般式(I)で示される(メタ)アクリル酸エステル化合物は、このような問題は生じない。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の化合物について詳細に説明する。

上記一般式(I)で表される(メタ)アクリル酸エステル化合物は、以下の方法で合成できる。

反応は、原料である胆汁酸(市販されているものを使用できる)のカルボン酸部位を予め保護したのち、これをテトラヒドロフラン(THF)等の溶剤に溶解し、過剰のトリフェニルフォスフィン、及び過剰のアクリル酸あるいはメタクリル酸を添加したのち、過剰のジアルキルアゾビスカルボキシレート室温下滴下して行うことができる。

使用溶剤は、THF、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、クロロホルム等の溶媒を単独、あるいは混合溶媒として用いることができる。

反応温度は、0℃～40℃の範囲で行うことができる。0℃未満では反応速度が遅く、反応時間がかかりすぎるので好ましくない。40℃を超えるとラジカル重合可能な部分が反応してしまうなど副反応による生成物が多くなり精製が困難となり、更には目的物の収率低下につながるため好ましくない。

【0012】

反応時間は、反応温度により適宜設定されるが、10時間～30時間の範囲が好ましい。ジアルキルアゾビスカルボキシレートのアルキルとして、エチル基、イソプロピル基等を含む市販のものを使用すればよい。ジアルキルアゾビスカル

ボキシレートは、溶液のものを使用してもよい。

得られた化合物の同定は、NMRを用いることにより可能であるが、必要に応じてIR、GPC、元素分析を併用することができる。

トリフェニルフォスフィン、及びアクリル酸あるいはメタクリル酸、ジアルキルアソビスカルボキシレートの各々の添加量は、胆汁酸の量に対して1.01当量～10当量の範囲が好ましく、より好ましくは1.1当量～4当量、更に好ましくは1.5当量～3当量である。該添加量が1.01当量未満であると、反応が進行しにくく、10当量を超えると副生成物が多くなり、精製が困難となるため好ましくない。

【0013】

Makromol. Chem., vol. 193 p. 779 (1992) に記載のメタクリル酸エステル化合物の合成は、原料である胆汁酸のカルボン酸部位を予め保護した後、トリエチルアミン等の塩基性条件下、メタクリル酸クロリドと反応させることで行われている。即ち、胆汁酸分子内の水酸基が酸クロリドのカルボニル基を求核攻撃する反応であり、胆汁酸3位炭素の立体は保持される。一方、本発明の化合物の合成に関しては、アクリル酸、メタクリル酸が胆汁酸3位を求核攻撃する反応であり、胆汁酸3位炭素は立体反転する。

【0014】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

尚、以下の R_1 、 R_2 、 R_3 は、一般式(I)のものを示す。 $^1\text{H-NMR}$ は(300MHz)で、溶媒を重クロロホルムで測定した。

(合成例)

(1) (R_1 ; OH、 R_2 ; H、 R_3 ; CH_3) の化合物1の合成

2Lの3口フラスコにデオキシコール酸75gとジメチルホルムアミド1Lを仕込み、室温下攪拌、溶解させた。これにトリエチルアミン19.2gを加え、さらにエトキシメチルクロリドを滴下しながら加えた。滴下終了後3時間攪拌し、反応を終了させた。反応終了後溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル／水系で

抽出した。得られた酢酸エチル溶液を脱水処理後再度濃縮し、デオキシコール酸のエトキシメチル保護体 70 g を得た。

得られた保護体を再度 THF 2 L に溶解し、3 L の 3 つ口フラスコに、トリフェニルホスフィン 100 g とともに添加した。さらにメタクリル酸 33 g を添加した後、ジエチルアゾビスカルボキシレート 66 g を滴下した。滴下終了後そのまま 16 時間攪拌した。得られた反応混合液を濃縮し、酢酸エチル／重曹水で抽出した酢酸エチル層を濾過、濃縮、再度アセトンに溶解し、塩酸水を加え加水分解した。反応終了後、反応液を中和、濃縮し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である化合物 1 を 45 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、重クロロホルム) :

6.10 ppm (1H, s)、5.53 ppm (1H, s)、
5.14 ppm (1H, s)、4.00 ppm (1H, s)、
2.36 ppm (2H, m)、1.94 ppm (3H, s)、
1.00 ppm (3H, d)、0.97 ppm (3H, s)、
0.70 ppm (3H, s)

融点; 192~193℃

【0015】

(2) (R_1 ; OH、 R_2 ; H、 R_3 ; H) の化合物 2 の合成

上記合成例 (1) において、メタクリル酸の代わりにアクリル酸 30 g を用いて、上記合成例 (1) と同様の方法で化合物 2 を 28 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、重クロロホルム) :

6.39 ppm (1H, d)、6.12 ppm (1H, dd)、
5.79 ppm (1H, d)、5.17 ppm (1H, s)、
3.99 ppm (1H, s)、2.33 ppm (2H, m)、
1.00 ppm (3H, d)、0.97 ppm (3H, s)、
0.70 ppm (3H, s)

融点; 186~189℃

【0016】

(3) (R_1 ; OH、 R_2 ; OH、 R_3 ; CH_3) の化合物 3 の合成

2 L の 3 つ口フラスコにコール酸 78 g とジメチルホルムアミド 1 L を仕込み、室温下攪拌、溶解させた。これにトリエチルアミン 19.2 g を加え、さらにエトキシメチルクロリドを滴下しながら加えた。滴下終了後 3 時間攪拌し、反応を終了させた。反応終了後溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル／水系で抽出した。得られた酢酸エチル溶液を脱水処理後再度濃縮し、コール酸のエトキシメチル保護体 72 g を得た。

得られた保護体を再度 THF 2 L に溶解し、3 L の 3 つ口フラスコに、トリフェニルホスフィン 100 g とともに添加した。さらにメタクリル酸 33 g を添加した後、ジエチルアゾビスカルボキシレート 66 g を滴下した。滴下終了後そのまま 16 時間攪拌した。得られた反応混合液を濃縮し、酢酸エチル／重曹水で抽出した酢酸エチル層を濾過、濃縮、再度アセトンに溶解し、塩酸水を加え加水分解した。反応終了後、反応液を中和、濃縮し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である化合物 3 を 48 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、重クロロホルム) :

6.10 ppm (1 H, s)、5.53 ppm (1 H, s)、
5.14 ppm (1 H, s)、3.99 ppm (1 H, s)、
3.85 ppm (1 H, s)、2.34 ppm (2 H, m)、
1.94 ppm (3 H, s)、1.00 ppm (3 H, d)、
0.97 ppm (3 H, s)、0.70 (3 H, s)

融点：222～224℃

【0017】

(4) (R_1 ; OH、 R_2 ; OH、 R_3 ; H) の化合物 4 の合成

上記合成例 (3) において、メタクリル酸の代わりにアクリル酸 30 g を用いて、上記合成例 (1) と同様の方法で化合物 4 を 32 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz、重クロロホルム) :

6.39 ppm (1 H, d)、6.12 ppm (1 H, dd)、
5.79 ppm (1 H, d)、5.16 ppm (1 H, s)、
3.99 ppm (1 H, s)、3.85 ppm (1 H, s)、
2.33 ppm (2 H, m)、0.99 ppm (3 H, d)、

0.97 ppm (3H, s)、0.70 ppm (3H, s)

融点; 216~219℃

【0018】

(5) (R_1 ; H, R_2 ; OH, R_3 ; CH₃) の化合物 5 の合成

2 L の 3 つ口フラスコにケノコール酸 75 g とジメチルホルムアミド 1 L を仕込み、室温下攪拌、溶解させた。これにトリエチルアミン 19.2 g を加え、さらにエトキシメチルクロリドを滴下しながら加えた。滴下終了後 3 時間攪拌し、反応を終了させた。反応終了後溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル/水系で抽出した。得られた酢酸エチル溶液を脱水処理後再度濃縮し、ケノコール酸のエトキシメチル保護体 69 g を得た。

得られた保護体を再度 THF 2 L に溶解し、3 L の 3 つ口フラスコに、トリフェニルホスフィン 100 g とともに添加した。さらにメタクリル酸 33 g を添加した後、ジエチルアゾビスカルボキシレート 66 g を滴下した。滴下終了後そのまま 16 時間攪拌した。得られた反応混合液を濃縮し、酢酸エチル/重曹水で抽出した酢酸エチル層を濾過、濃縮、再度アセトンに溶解し、塩酸水を加え加水分解した。反応終了後、反応液を中和、濃縮し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である化合物 5 を 43 g 得た。

¹H-NMR (300 MHz、重クロロホルム) :

6.10 ppm (1H, s)、5.53 ppm (1H, s)、
5.14 ppm (1H, s)、3.86 ppm (1H, s)、
2.35 ppm (2H, m)、1.94 ppm (3H, s)、
1.00 ppm (3H, d)、0.97 ppm (3H, s)、
0.70 ppm (3H, s)

融点; 191~194℃

【0019】

(6) (R_1 ; H, R_2 ; OH, R_3 ; H) の化合物 6 の合成

上記合成例 (5) において、メタクリル酸の代わりにアクリル酸 30 g を用いて、上記合成例 (5) と同様の方法で化合物 6 を 30 g 得た。

¹H-NMR (300 MHz、重クロロホルム) :

6.39 ppm (1H, d)、6.12 ppm (1H, dd)、
 5.79 ppm (1H, d)、5.16 ppm (1H, s)、
 3.86 ppm (1H, s)、2.33 ppm (2H, m)、
 0.99 ppm (3H, d)、0.96 ppm (3H, s)、
 0.70 ppm (3H, s)

融点; 187~190℃

【0020】

(7) (R_1 ; H、 R_2 ; H、 R_3 ; CH_3) の化合物7の合成

2Lの3つ口フラスコにリトコール酸72gとジメチルホルムアミド1Lを仕込み、室温下攪拌、溶解させた。これにトリエチルアミン19.2gを加え、さらにエトキシメチルクロリドを滴下しながら加えた。滴下終了後3時間攪拌し、反応を終了させた。反応終了後溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル／水系で抽出した。得られた酢酸エチル溶液を脱水処理後再度濃縮し、リトコール酸のエトキシメチル保護体65gを得た。

得られた保護体を再度THF2Lに溶解し、3Lの3つ口フラスコに、トリフェニルホスフィン100gとともに添加した。さらにメタクリル酸33gを添加した後、ジエチルアゾビスカルボキシレート66gを滴下した。滴下終了後そのまま16時間攪拌した。得られた反応混合液を濃縮し、酢酸エチル／重曹水で抽出した酢酸エチル層を濾過、濃縮、再度アセトンに溶解し、塩酸水を加え加水分解した。反応終了後、反応液を中和、濃縮し、これをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である化合物7を42g得た。

1H -NMR (300MHz、重クロロホルム) :

6.10 ppm (1H, s)、5.53 ppm (1H, s)、
 5.14 ppm (1H, s)、2.33 ppm (2H, m)、
 1.94 ppm (3H, s)、1.00 ppm (3H, d)、
 0.97 ppm (3H, s)、0.70 ppm (3H, s)

融点; 152~155℃

【0021】

(8) (R_1 ; H、 R_2 ; H、 R_3 ; H) の化合物8の合成

上記合成例（7）において、メタクリル酸の代わりにアクリル酸 30 g を用いて、上記合成例（7）と同様の方法で化合物 8 を 35 g 得た。

$^1\text{H-NMR}$ （300MHz、重クロロホルム）：

6.39 ppm (1H, d)、6.12 ppm (1H, dd)、
5.79 ppm (1H, d)、5.17 ppm (1H, s)、
2.33 ppm (2H, m)、0.99 ppm (3H, d)、
0.97 ppm (3H, s)、0.71 ppm (3H, s)

融点；147～150℃

【0022】

【発明の効果】

本発明により、得られる樹脂の分子量コントロールができ、感光性組成物に使用される樹脂の材料として有用な新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物を提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 得られる樹脂の分子量コントロールができ、感光性組成物に使用される樹脂の材料として有用な新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物を提供できる。

【解決手段】 新規な（メタ）アクリル酸エステル化合物。

【選択図】 なし

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

000005201

【住所又は居所】

神奈川県南足柄市中沼 210 番地

【氏名又は名称】

富士写真フイルム株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】

100073874

【住所又は居所】

東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】

萩野 平

【選任した代理人】

【識別番号】

100081075

【住所又は居所】

東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】

佐々木 清隆

【選任した代理人】

【識別番号】

100066429

【住所又は居所】

東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】

深沢 敏男

【選任した代理人】

【識別番号】

100093573

【住所又は居所】

東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル
28 階 栄光特許事務所

【氏名又は名称】

添田 全一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社